

DOSAGE CHIMIQUE DE L'OXYDE DE CARBONE LORSQUE CE GAZ EST CONTENU
DANS L'AIR, MÊME À L'ÉTAT DE TRACES,

PAR M. MAURICE NICLOUX ⁽¹⁾.

Depuis déjà plusieurs années, sous la direction de mon maître, M. Gréhaud, j'ai eu souvent l'occasion de doser des traces d'oxyde de carbone dans l'air en employant le procédé à la fois physiologique et chimique décrit par lui dans les «Gaz du sang» ⁽²⁾ et complété par une communication faite à l'Académie, le 8 novembre 1897 ⁽³⁾. Je me permettrai d'en rappeler le principe : Fixation de l'oxyde de carbone par le sang d'un Mammifère vivant, extraction des gaz d'un volume déterminé de sang, analyse de ce gaz au grisoumètre. La proportionnalité entre l'oxyde de carbone fixé par le sang et l'oxyde de carbone contenu dans le milieu résout le problème du dosage.

Cette méthode a fourni déjà un grand nombre de résultats intéressants au point de vue des applications de la physiologie à l'hygiène; elle en fournira encore; mais j'ai pensé qu'il serait avantageux d'imaginer un procédé de dosage entièrement chimique, simple, rapide, d'une exactitude relativement grande qui permette de doser l'oxyde de carbone dans l'air même, lorsque ce gaz y est contenu dans la proportion de 1/50,000.

Le principe du procédé est le suivant et repose sur deux faits connus déjà depuis fort longtemps :

1° L'oxyde de carbone est oxydé par l'acide iodique anhydre à la température de 150° en donnant de l'acide carbonique, et mettant en liberté une quantité d'iode correspondante ⁽⁴⁾;

2° L'iode peut être facilement dosé au 1/2 centième de milligramme près si la quantité d'iode est inférieure à 0 milligr. 1, à 1 centième près entre 0 milligr. 1 et 0 milligr. 2 d'iode, à 2 centièmes près si la quantité d'iode est supérieure à 0 milligr. 2 (entre 0 milligr. 2 et 0 milligr. 4), cela en employant le procédé donné par Rabourdin ⁽⁵⁾ :

Mise en liberté de l'iode, de l'iodure de potassium par l'acide sulfurique nitreux; dissolution de l'iode dans un volume connu de chloroforme et

(1) Travail du laboratoire de physiologie générale du Muséum.

(2) *Les gaz du sang*, 1 vol. Encyclopédie Leauté.

(3) V. Gréhaud, *Dans quelle limite l'oxyde de carbone est-il fixé par le sang d'un Mammifère vivant.* (C. R., 8 novembre 1897.)

(4) Ditte, *Propriétés de l'acide iodique.* (Bull. de la Soc. chimique, t. I, p. 318, 1870.) C. de la Harte et F. Reverdin, *Recherche de l'oxyde de carbone dans l'air.* (Bull. de la Soc. chimique, 3^e série, t. I, p. 163, 1889.)

(5) Rabourdin, *Essai de dosage de l'iode.* (C. R., t. XXXI, p. 784, 1850.)

comparaison de la teinte ainsi obtenue avec celle que l'on obtient dans les mêmes conditions avec une solution titrée d'iodure de potassium.

Appareil et détail du dosage. — On prend trois petits tubes en U, à tubulures latérales, semblables à ceux qui servent à l'analyse organique. Dans le premier, on introduit de la potasse en pastille; dans le second, de la ponce sulfurique; dans le troisième, 25 à 40 grammes d'acide iodique anhydre; on ferme à la lampe les deux branches de ce dernier pour éviter l'introduction de matières organiques. A la suite du troisième, on place un tube de Will contenant 5 centimètres cubes de lessive de soude pure, d'une densité de 1.2 que l'on additionne de 5 centimètres cubes d'eau distillée. Enfin une aspiration réglée à raison de 10 centimètres cubes par minute et produite par un vase de Mariotte pourra faire circuler les gaz dans le sens du premier tube vers le tube de Will.

Le tube en U contenant l'acide iodique est introduit dans un verre cylindrique de Bohême rempli d'huile.

Le gaz à analyser (1 litre suffira pour le dosage si la quantité de CO est égale ou supérieure à 1/20,000) est contenu dans un petit sac de caoutchouc où un aspirateur gradué circule dans les deux premiers tubes contenant potasse et ponce; dans le premier, il se débarrasse de CO², de H²S, de SO²; H²S et SO² donneraient la même réaction que l'oxyde de carbone si, étant contenus dans l'air à analyser, ils n'étaient pas retenus; dans le second, il se débarrasse de la petite quantité d'eau qu'il pouvait retenir. Le gaz arrive ensuite au contact de l'acide iodique anhydre maintenu à 150° au moyen du bain d'huile; CO s'oxyde; la vapeur d'iode entraînée par le courant gazeux est retenue par la solution alcaline du tube de Will.

Le gaz ayant entièrement circulé, on en chassera les dernières traces de l'appareil en faisant une aspiration d'air atmosphérique.

Le dosage s'effectue comme l'a indiqué Rabourdin.

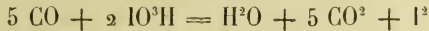
On introduit dans une éprouvette de 100 centimètres cubes, bouchée à l'émeri, le liquide contenant l'iode; on amène après lavage le volume à 50 centimètres cubes; on ajoute quelques centimètres cubes d'acide sulfurique, de manière à rendre la solution franchement acide, 5 centimètres cubes de chloroforme⁽¹⁾, quelques centigrammes d'azotite de soude; on agite fortement; l'iode mis en liberté se dissout dans le chloroforme en lui communiquant une teinte rose. On compare cette teinte avec celle obtenue en répétant la même réaction dans les mêmes conditions dans une seconde éprouvette de même volume et de même diamètre (40 centimètres cubes d'eau distillée, 5 centimètres cubes de soude pure, acide sulfurique, 5 centimètres cubes de chloroforme, quelques centimètres cubes d'azotite

(1) Le sulfure de carbone pur remplit le même but et la réaction est même un peu plus sensible.

de soude), mais en ajoutant une quantité connue d'iodure de potassium au moyen d'une burette contenant une solution à 0 milligr. 1 d'iodure de potassium par centimètre cube; on ajoute de l'iodure de potassium jusqu'à ce que l'on ait l'égalité des teintes qui s'obtient d'ailleurs, après quelques tâtonnements, avec la précision énoncée précédemment.

Si les teintes sont trop intenses (teinte obtenue avec 0 milligr. 6 d'iode, par exemple), on diluera avec un volume connu de chloroforme.

L'égalité une fois obtenue, on en conclut qu'il y a dans le liquide à doser une quantité d'iode égale à celle indiquée par la burette. Connaissant la quantité d'iode, on connaîtra la quantité de CO correspondant d'après la réaction



qui montre que 70 de CO donnent 127 d'iode.

Le volume à 0 et à 760 sera obtenu en divisant le poids de CO par 1,254.

Pour vérifier l'exactitude de cette méthode, j'ai fait toute une série de dosages d'oxyde de carbone dans de l'air n'en renfermant que de 1/1,000 à 1/50,000. J'ai toujours retrouvé la quantité d'iode théorique, aux erreurs d'expérience près; 2 lit. 5 à 3 litres suffisent pour le mélange à 1/50,000.

Voici le tableau des résultats :

QUANTITÉ DE CO EN VOLUME.	POIDS DE CO à LA TEMPÉRATURE et à la pression de l'expérience.	QUANTITÉ D'IODE	
		THÉORIQUE.	TROUVÉE. I = KI × 0,765.
cm ³	milligr.	milligr.	milligr.
8.5 ⁽¹⁾ de gaz à 10 p. 100 de CO pur.	1.010	1.810	1.770
9.9 ⁽²⁾ — 1 — —	0.123	0.223	0.230
13.05 ⁽³⁾ — 1 — —	0.160	0.290	0.298
10.05 ⁽⁴⁾ — 1 — —	0.122	0.221	0.214
4.8 ⁽⁵⁾ — 1 — —	0.060	0.109	0.114
5.4 ⁽⁶⁾ — 1 — —	0.0675	0.123	0.129

(1) Ces 8 cm³ 5 ont été dilués dans 850 cm³ d'air (mélange à 1/1,000).
 (2) Ces 9 cm³ 9 ont été dilués dans 500 cm³ d'air (mélange à 1/5,000).
 (3) Ces 13 cm³ 05 ont été dilués dans 975 cm³ d'air (mélange à 1/7,500).
 (4) Ces 10 cm³ 05 ont été dilués dans 1 litre d'air (mélange à 1/10,000).
 (5) Ces 4 cm³ 8 ont été dilués dans 960 cm³ d'air (mélange à 1/20,000).
 (6) Ces 5 cm³ 4 ont été dilués dans 2 litres 700 d'air (mélange à 1/50,000).

Comme on le voit, les erreurs influent à peine le chiffre des centièmes de milligramme d'iode lorsque les déterminations portent sur 1 à 2 dixièmes

de milligramme d'iode. L'erreur relative maximum sera donc de 10 p. 100.

Même avec cette erreur maximum qui est en somme peu considérable, le procédé est à même d'avoir quelques applications, grâce à sa simplicité et à sa rapidité, les quantités de gaz à faire circuler étant relativement petites (1 litre environ, 2 à 3 litres au maximum.)

Remarques. — 1° Il est nécessaire de faire marcher l'appareil à blanc plusieurs heures, à cause des traces de matières organiques qui peuvent avoir été entraînées dans l'acide iodique au moment du montage de l'appareil et qui, par leur oxydation, donnent de l'iode libre;

2° Je me suis assuré que 2 à 3 litres d'air atmosphérique n'ont pas donné trace d'iode en le faisant circuler dans l'appareil.

Conclusions. — Comme on le voit par la méthode qui vient d'être décrite, il est facile de doser avec une précision relativement grande l'oxyde de carbone contenu dans l'air dans des proportions variant de 1/1,000 à 1/50,000.

Pourtant, il est une critique qui peut être faite, à savoir, que l'acide iodique peut être réduit par des vapeurs organiques pouvant être contenues dans l'air.

Cette méthode sera alors complétée (dans le cas naturellement où la recherche de l'oxyde de carbone dans une atmosphère donnée aurait donné un résultat positif) par la recherche de ce gaz, par la méthode de M. le professeur Gréhan, méthode qui s'appuie sur la réaction très spéciale de l'oxyde de carbone sur l'hémoglobine.

SUR UN PHOSPHATE D'URANE CRISTALLISÉ,

PAR M. L. BOURGEOIS.

Un phosphate diuranique hydraté $\text{PO}^4(\text{UO}^2)_2\text{H} + 4\text{H}^2\text{O}$ (nous prenons $\text{U} = 240$, le radical uranyle UO^2 est alors bivalent) a été obtenu, il y a une cinquantaine d'années, par Werther⁽¹⁾ dans l'action de l'acide phosphorique ou du phosphate de sodium sur une solution d'acétate d'urane, sous forme d'un précipité microcristallin jaune. Dans ce même mémoire, entre autres questions traitées, Werther décrit en outre l'arséniate d'urane correspondant obtenu dans des circonstances analogues, publie des analyses des minéraux uranite et chalcélite et fait remarquer l'analogie frappante existant entre la formule de ces derniers minéraux et celle du phosphate simple d'urane donnée plus haut. Il suffit en effet, dans celle-ci, de rem-

(1) *Journal für praktische Chemie*, 1848, t. XLIII, p. 321.